

Original document

ROOM TEMPERATURE-CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

Publication number: JP63215770

Publication date: 1988-09-08

Inventor: YOSHINO MASACHIKA; HASEBE NOBUYUKI; FUJIKI
HIRONAO; INOMATA HIROSHI

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:


- international: *C08L83/07; A61K6/10; C08K3/00; C08K5/01; C08K5/13;
C08L83/04; C08L83/05; A61K6/10; C08K3/00; C08K5/00;
C08L83/00; (IPC1-7): C08K3/00; C08K5/01; C08L83/05;
C08L83/07*

- european:

Application number: JP19870049184 19870304

Priority number(s): JP19870049184 19870304

Also published as:

 US4879339 (A1)

Abstract of JP63215770

PURPOSE:To provide the title compsn. which does not cause curing retardation even when stored over a long period of time, by blending a specific organo(hydrogen)polysiloxane mixture with a platinum compd., an inorg. filler, an aliph. hydrocarbon and an antioxidant. **CONSTITUTION:**100pts.wt. organopolysiloxane (A) having a plurality of vinyl groups attached to a silicon group and a viscosity not lower than 50cp at 25 deg.C is mixed with an organohydrogenpolysiloxane (B) having at least three hydrogen atoms attached to a silicon atom and a molar ratio of hydrogen atoms attached to the silicon atom to vinyl groups attached to the silicon atom of 0.5-4, a catalytic amount of a platinum compd. (C), 20-600pts.wt. inorg. filler (D), 5-80pts.wt. aliph. hydrocarbon (E) having a viscosity not lower than 50cp at 25 deg.C and not less than 10ppm (based on the amount of the component E) of an antioxidant (F) to obtain the desired room temperature-curable organopolysiloxane compsn.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-215770

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月8日

C 08 L 83/07

LRP

6609-4J

C 08 K 3/00

CAM

5/01

CAM

//C 08 L 83/07
83:05)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑯ 特 願 昭62-49184

⑰ 出 願 昭62(1987)3月4日

⑱ 発 明 者 吉 野 正 親 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 長 谷 部 信 幸 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 発 明 者 藤 木 弘 直 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

㉑ 発 明 者 猪 俣 博 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

㉒ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特に貯蔵時に室温あるいは高温下に長時間放置しても、使用時に硬化おくれや未硬化を生じることがないので、印象材料用などに有用とされる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

(従来の技術)

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物についてはすでに各種のものが公知とされているが、印象材料用としては特にけい素原子に結合したビニル基を含有するオルガノポリシロキサンとけい素原子に結合した水素原子(≡SiH結合)を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを白金系触媒の存在下に付加反応させるものが汎用されている。

この種の組成物は通常ビニル基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを別口の容器に収納した2液型として市

1. 発明の構成

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1.1) 1分子中にけい素原子に結合したビニル基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン
100重量部、

2) 1分子中にけい素原子に結合した水素原子
(≡SiH結合)を少なくとも3個有するオルガ
ノハイドロジェンポリシロキサン
0.1~30重量部、

3) 触媒量の可溶性白金化合物

4) 無機質充填剤 20~600重量部、

5) 脂肪族炭化水素 5~80重量部、

6) 5)成分としての脂肪族炭化水素に対し10ppm

以上の酸化防止剤

とからなることを特徴とする室温硬化性オルガ
ノポリシロキサン組成物。

販されており、使用時にこれらを混合するという方法が採られているが、この2成分の混練時に手に粘着しないで混合できるように流動パラフィン、白色ワセリンなどのような室温で液状または半固形状の脂肪族炭化水素を離型剤として内添する方法が一般的に用いられている。

しかし、この脂肪族炭化水素の内添はこのものが上記した付加反応用の白金系触媒やこの種の組成物に添加される無機質充填剤の表面に付着している活性基などが触媒となって有機酸、アルデヒド、ヒドロパーオキサイドなどに酸化され、酸化生成物がおこり、付加反応用白金系触媒の触媒能が低下されるという不利を与え、このために室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させるときに硬化おくれなどによる硬化不良を生じさせる欠点がある。

しかし、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を歯科印象用あるいは外耳道などのような人体の型取り用として用いる場合には、上記した2成分を20～60秒程度ですばやく混合し、3

量部、3)触媒量の可溶性白金化合物、4)無機質充填剤20～600重量部、5)脂肪族炭化水素5～80重量部、6)5)成分としての脂肪族炭化水素に対し10ppm以上の酸化防止剤とからなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは硬化おくれや硬化不良の起らない室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の開発について種々検討したところ、上記した1)～4)成分からなる公知の付加反応型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に脂肪族炭化水素を添加して2成分系の組成物の使用時における混練りを容易にすると共に、この系に酸化防止剤を添加すると脂肪族炭化水素の酸化が防止されるので、この酸化生成物による付加反応用白金系触媒の触媒能の低下が防止されて、この組成物の硬化おくれや硬化不良の発生が防止されることを見出し、これら各成分の種類、配合量などについての研究を進めて本発明を完成させた。

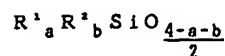
本発明の組成物を構成する第1成分としてのオルガノポリシロキサンは1分子中に少なくとも2

～5分程度で硬化させ脱型する必要があるが、この組成物に硬化おくれが発生すると作業の間動くことを禁じられている人間に苦痛を強いることになるので、この種の組成物については種々の流通経路を至て半月～2年間という長期間経過後に供給されたものについてもこの種の硬化おくれなどが発生しないことが望まれており、そのためにこの組成物については冷却保管、あるいは窒素などの不活性気体で置換した容器内での密閉保管するなどの方法をとることが必要とされるという不便もある。

(発明の構成)

本発明はこのような不利を解決したバテ状またはペースト状の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、これは1)1分子中にけい素原子に結合したビニル基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン100重量部、2)1分子中にけい素原子に結合した水素原子(≡SiH結合)を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン0.5～30重

個のけい素原子に結合したビニル基を有するものとされる。したがってこのものは式



で示され、 R^1 はビニル基、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル、トリル基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子などで置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などから選択される、好ましくは少なくともその50モル%がメチル基とされる同一または異種の非置換または置換1価飽和炭化水素基とされ、 a は $0 < a \leq 3$ 、 b は $0 < a \leq 3$ で $0 < a + b < 4$ とされるオルガノシロキサンであり、このオルガノポリシロキサンは好ましくは直鎖状で分子鎖両末端がビニルシリル基で封鎖されたものとされるが、この末端ビニル基は複数個であってもよいし、このビニル基

などの不飽和基は鎖中に含まれていてもよい。また上記した R^2 で示される有機基はメチル基以外のフェニル基、フェニルエチル基、エチル基、プロピル基などとしてもよい。

つぎにこの第2成分としてのオルガノヒドロジエンポリシロキサンはその分子中に少なくとも3個のけい素原子に結合した水素原子($\equiv SiH$ 結合)を含むものとする必要がある。したがってこのものは式 $R^2_c H_d SiO_{\frac{4-c-d}{2}}$

で示され、この R^2 は上記の R^1 と同じ同一または異種の非置換または置換1価飽和炭化水素基で、 c は $0 \leq c \leq 3$ 、 d は $0 < d < 3$ とされるオルガノヒドロジエンポリシロキサンとされる。このオルガノヒドロジエンポリシロキサンは上記した第1成分としてのオルガノポリシロキサンに対して架橋剤として作動するものである。この第1成分と相溶するものでなければならず、したがって第1成分よりも分子量の低いものとされる。なお、このオルガノヒドロジエンポリシロキサ

チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが例示されるが、この配合量は第1成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサン100重量部に対して20重量部以下ではこのペーストが軟らかすぎて手に取りにくく、また脂肪族炭化水素との分離が早くて使用しにくくなり、600重量部以上とするとこのペーストが硬すぎて取り扱いが難しくなるので、20~600重量部の範囲とすればよいが、この好ましい範囲は100~500重量部とされる。

また、この第5成分としての脂肪族炭化水素は前記したように2成分系とされたシロキサン組成物を使用時に第1成分と混練り易くするために添加されたもので、室温で液状または半固形状で第1成分とは相溶しない流動パラフィン、白色ワセリンなどが例示される。なお、この配合量は第1成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサン100重量部に対して5重量部以下ではその効果としての十分な離型性能が得られず、80重量部以上とするとこのもののペーストからのにじみ

シロキサン100重量部に対し0.1重量部以下ではこの付加反応が不充分なものとなり、30重量部以上とすると生成皮膜が脆くなったり、過剰の $\equiv SiH$ 結合が残存して経時変化の原因となるので、0.1~30重量部の範囲とする必要があるが、この好ましい範囲は1~20重量部とされる。

また、この第3成分としての白金または白金化合物は付加反応触媒として公知のものでよく、これには白金黒または白金をシリカ、カーボンブラックなどに担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィン、ビニルシロキサンとの錯塩などが例示される。この添加量は第1成分と第2成分100重量部に対し0.0001~0.1重量部の範囲とされる。

つぎにこの第4成分としての無機質充填剤は通常この種のオルガノポリシロキサン組成物に用いられる公知のものでよく、したがってヒュームドシリカ、沈殿シリカなどの微粉末シリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン粉末、酸化鉄、二酸化

出しが激しくなるので、5~80重量部の範囲とする必要があるが、この好ましい範囲は15~60重量部とされる。

なお、この組成物を構成する第6成分としての酸化防止剤は上記した脂肪族炭化水素が前記した付加反応用白金系触媒や無機質充填剤の表面に付着している活性基の存在によって酸化されるのを防止するために添加されるものであるが、これ自体が付加反応用白金系触媒の触媒毒となるものであってはならないので、これはエリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、BHT、ビタミンE、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸プロピルなどとしてすることがよい。

なお、この配合量はこれが脂肪族炭化水素の酸化防止を目的とするものであることから脂肪族炭化水素の配合量に応じた量とすればよく、脂肪族炭化水素に対して10ppm以上とすればよいが、好ましくは100~5,000ppmとすることがよい。

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は上記した第1~第6成分の所定量を混合す

ることによって得ることができるパテ状またはペースト状であるが、これらは貯蔵時には第1成分としてのビニル基含有ポリシロキサンに第2成分としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは配合するが第3成分としての白金系触媒は添加しないA液と、第1成分としてのビニル基含有ポリシロキサンに第3成分としての白金触媒は配合するが第2成分としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは添加しないB液とに分けた2液型のものとしておく必要がある。なお、この組成物を構成する第4～第6成分はこのA液、B液のいずれかに配合しても、あるいはこの両者に配合してもよいが、これらに必要に応じ白金系触媒の活性を抑制する目的で各種有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン化合物を添加すること、また、顔料、染料、香料などを添加することは任意とされる。

なお、このようにして得られた本発明の組成物は上記した第5成分としての脂肪族炭化水素が配合されているので使用時におけるA液とB液との

混練を容易に行うことができるし、第6成分としての酸化防止剤が添加されているので脂肪族炭化水素の酸化触媒となる白金系触媒が存在していてもこれが酸化されず、したがってこの酸化生成物としての有機酸、アルデヒドなどによって付加反応白金触媒の触媒能が低下することもなく、このA液とB液との混練物を空气中に放置したときに硬化おくれや硬化不良が生じることもないので、人体を対照とする歯型印象、外耳道用などの型取り用として特に有用とされるが、これはまた垂直面や物体の印象用、鑑識用、電気絶縁用などとしても広く使用することができる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中の部は重量部を、粘度は25℃における測定値を示したものである。

実施例1～5、比較例1

粘度が2,500cSである分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、ビニル基量が0.0087モル/100gであるジメチルポリシロキサン油(以下ジメチルポリシロキサン油

と略記する)、粘度が2.8cSである分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、ビニル基量が0.0025モル%であるジメチルポリシロキサン生ゴム(以下ジメチルポリシロキサン生ゴムと略記する)、粘度が12cSである分子鎖両末端がジメチルハイドロジェンシロキシ基で封鎖された、メチルハイドロジェンシロキサン単位を33モル%含有するメチルハイドロジェンポリシロキサン(以下Hシロキサンと略記する)、塩化白金酸のオクチルアルコール溶液(白金量1重量%)、平均粒径が4 μ mである石英粉末、平均粒径が2 μ mであるけいそう土、流動パラフィン(d=0.88、140cS)を混合攪拌機を用いて第1表に示した量で混合してペーストA₁～A₅、ペーストB₁～B₅を作り、これらにさらに酸化防止剤としてのBHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンEを添加してオルガノポリシロキサン組成物を作った。

ついで、このペーストAとペーストBを当量宛手で混合し、これを空气中に曝露してその可使時

間および得られた硬化物の硬さを測定したところ、第2表に示したとおりの結果が得られた。

また、このペーストAとペーストBを予め80℃で7日間放置して強制的に劣化させたのち、これを当量宛混合し、空气中に曝露してその可使時間および硬化物の硬さを測定したところ、第3表に示したとおりの結果が得られた。

第 1 表

項 目	例 No. ペーストNo.	比 較 例		実 施 例									
		1		1		2		3		4		5	
		A ₀	B ₀	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂	A ₃	B ₃	A ₄	B ₄	A ₅	B ₅
ジメチルポリシロキサン油		80	75	80	75	80	75	80	75	80	75	80	75
ジメチルポリシロキサン生ゴム		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Hシロキサン		0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
塩化白金酸アルコール溶液		0.7	0	0.7	0	0.7	0	0.7	0	0.7	0	0.7	0
石英粉末		190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
けいそう土		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
流動パラフィン		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
酸 化 防 止 剤 種 類 量		ナシ	ナシ	BHT		ブチルヒドロキシ アニソール		ビタミンE		ビタミンE		ビタミンE	
		-	-	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.2	0.2

第 2 表

項 目	例 No. 比較例	実 施 例				
		1	2	3	4	5
可使時間(秒)	37	36	36	35	38	37
硬さ 5分後	17	15	17	13	15	16
30分後	56	57	54	55	57	59

(備考) J I S A 型

すなわち、酸化防止剤を添加しない比較例のものは大巾な硬化おくれが生じたが、酸化防止剤を添加した実施例1～5のものはいずれも測定誤差範囲内で硬化おくれは全くなかった。

また、室温下で4月から10月までの6ヶ月間、この1kgをポリエチレン製の袋に入れて保存したのち、同様の試験を行なったところ、上記した80℃×7日間とほぼ同様の結果が得られ、酸化防止剤を入れないものは急速に劣化する傾向を示した。

第 3 表

項 目	例 No. 比較例	実 施 例				
		1	2	3	4	5
可使時間(秒)	300	38	37	36	37	39
硬さ 5分後	0	13	12	15	10	14
30分後	1	54	58	55	53	57

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 井理士 山 本 亮

" " 荒 井 鐘 司



手続補正書

昭和63年 3月 4日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 49184号

2. 発明の名称

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号

永井ビル [電話 東京 (270) 0858]

氏名 弁理士 (6282) 山本 亮

住所 同 所

氏名 弁理士 (9373) 荒井 鐘

5. 補正の対象

明細書における「①特許請求の範囲の欄、
②発明の詳細な説明の欄」

6. 補正の内容

防止剤とからなることを特徴とするものである。
」

- 3) 明細書第6頁13行～14行の「 a は $0 < a \leq 3$ 、 b は $0 < a \leq 3$ で $0 < a + b < 4$ 」を「 a は $0.001 \sim 0.3$ 、 b は $1.8 \sim 2.5$ で $a + b$ は $1.8 \sim 2.5$ 」と補正する。

- 4) 明細書第7頁12行の「 c は $0 \leq c \leq 3$ 、 d は $0 < d < 3$ 」を「 c は $0.5 \sim 2.5$ 、 d は $0.015 \sim 2.0$ で $c + d$ は $1.5 \sim 2.5$ 」と補正する。

- 5) 明細書第8頁1～7行の「第1成分としてのオルガノポリシロキサン…1～20重量部とされる。」を下記のとおり補正する。

「第2成分中に含まれるけい素原子に結合した水素原子($\equiv \text{Si}-\text{H}$)の第1成分としてのオルガノポリシロキサン中に含まれるけい素原子に結合したビニル基($\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)に対するモル比($\equiv \text{Si}-\text{H}$)/($\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)の値が0.5未満ではこの付加反応が不十分なものとなり、4より大きい場合は生成皮

- 1) 明細書第1頁4行～18行の「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。

- 2) 明細書第4頁15行～第5頁5行の「これは1)1分子中に…特徴とするものである。」を下記のとおり補正する。

「これは1)1分子中にけい素原子に結合したビニル基を少なくとも2個含有する25℃における粘度が50cp以上のオルガノポリシロキサン100重量部、2)1)成分としてのオルガノポリシロキサン中に含まれているけい素原子に結合したビニル基($\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)に対し、重量にして($\equiv \text{Si}-\text{H}$)/($\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)のモル比が0.5～4の範囲となる量の1分子中にけい素原子に結合した水素原子($\equiv \text{Si}-\text{H}$ 結合)を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、3)触媒量の白金化合物、4)無機質充填剤20～600重量部、5)25℃における粘度が50cp以上の脂肪族炭化水素5～80重量部、6)5)成分としての脂肪族炭化水素に対し10ppm以上の酸化

膜が脆くなったり、過剰の $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 結合が残存して経時変化の原因となるので、0.5～4の範囲とする必要があるが、この好ましい範囲は1～3とされる。」

- 6) 明細書第8頁14行～15行の「第2成分100重量部に対して0.0001～0.1重量部」を「第2成分の合計量100重量部に対して白金純分換算で0.0001～0.1重量部」と補正する。

- 7) 明細書第9頁4行および18行の「以下」を「未満」と補正し、同頁7行および20行の「以上」としてを「を超えると」と補正する。

- 8) 明細書第9頁11行の「脂肪族炭化水素」を「25℃における粘度が50cp以上の脂肪族炭化水素」と補正し、同頁15行の「白色」を削除する。

- 9) 明細書第11頁1行～2行の「ペースト状であるが、」を「ペースト状の組成物であるが、」と補正し、同頁2行～9行の「第1成分としての…添加しないB液と」を下記のとおり補正する。
「第1成分としてのビニル基含有ポリシロキサン

に第3成分としての白色触媒は配合するが第2成分としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは添加しないA液と、第1成分としてのビニル基含有ポリシロキサンに第2成分としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは配合するが第3成分としての白金系触媒は添加しないB液と」

- 10) 明細書第13頁1行の「粘度が2.8cSである」を「粘度が10,000,000cPである」と補正し、同頁2行～3行の「ビニル基量が0.0025モル%」を「分子鎖中の1個炭化水素基全体に対するビニル基量が0.012モル%」と補正する。
- 11) 明細書第13頁7行～8行の「メチルハイドロジェンシロキサン単位を33モル%」を「分子鎖中の全シロキサン単位に対するメチルハイドロジェンシロキサン単位を33モル%」と補正する。
- 12) 明細書第13頁14行の「示した量」を「示した量(重量部)」と補正し、同頁20行の「手で混合し、これを空气中に曝露して」を「清浄な素

手もしくはポリエチレン製手袋をはめた手で混合し、25℃の空气中あるいは窒素などの不活性雰囲気下で」と補正する。

- 13) 明細書第13頁20行～第14頁1行の「可使用時間」を「可使用時間、すなわち混合したのち手で混練して任意の形に成形できる時間」と補正し、明細書第14頁1行の「硬さを測定したところ、」を「硬さをJIS規格K-6301A型に準じた方法で測定したところ、」と補正する。
- 14) 明細書第14頁4行の「放置して」を「空气中に曝露して」と補正し、同頁5行の「空气中に曝露して」を「25℃における」と補正する。
- 15) 明細書第16頁7行の「(備考) JIS A型」を削除する。

以 上

(別紙)

2. 特許請求の範囲

- 1.1) 1分子中にけい素原子に結合したビニル基を少なくとも2個含有する25℃における粘度が50cP以上のオルガノポリシロキサン
100重量部、
- 2) 1)成分としてのオルガノポリシロキサン中に含まれているけい素原子に結合したビニル基(≡Si-CH=CH₂)に対し、重量にして(≡Si-H)/(≡Si-CH=CH₂)のモル比が0.5～4の範囲となる量の1分子中にけい素原子に結合した水素原子(≡Si-H結合)を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
- 3) 触媒量の白金化合物、
- 4) 無機質充填剤 20～600重量部、
- 5) 25℃における粘度が50cP以上の脂肪族炭化水素 5～80重量部、
- 6) 5)成分としての脂肪族炭化水素に対し10pp

m以上の酸化防止剤

とからなることを特徴とする室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。